

Bituminous emulsions, their use in materials and coatings for roads

No. Publication (Sec.) : ☐ EP1057873
 Date de publication : 2000-12-06
 Inventeur : BARRETO GILLES (FR); ROUET DOMINIQUE (FR)
 Déposant : ATOFINA (FR); CECA SA (FR)
 Numéro original : ☐ FR2794468
 No. d'enregistrement : EP20000401437 20000524
 No. de priorité : FR19990006983 19990601
 Classification IPC : C08L95/00
 Classification EC : C08L95/00, C08L95/00B
 Brevets correspondants : AU3781300, BR0009624, NO20002711, NZ504869
 Cited patent(s): US3859227; GB2255291

Abrégé

The addition of a specified surfactant to the bituminous emulsion enables the preparation of road surface coatings which stabilize quickly to allow re-opening to traffic. The bituminous emulsion comprises a binder, water, a cationic, anionic or non-ionic emulsifier and also a surfactant additive selected form : (a) a non-ionic polyoxyethylated surfactant conforming to the crude formula :- $Rx(O(C_2H_4))_yOH$ or $RxCO(O(C_2H_4))_yOH$; (b) a product of the formulae above; (c) an amphoteric surfactant, alone or mixed, of the crude formula :- $Rx(N+(CH_3)_2)(CH_2)_yA$ or $RxNH(CH_2)_yCOOH$ or $RxNH(CH_2)_yB$; (d) amphoteric surfactants of formulae as in (c); (e) an alkanolamide surfactant of crude formula :- $RxCONH(CH_2)_yOH$ or $RxCONH((CH_2)_yOH)((CH_2)_zOH)$; -Rx represents chains as in (a); (f) N amine oxide of crude formula :- $Rx(CH_3)_2N---O$ -Rx represents chains as in (a) ; Rx = a carbyl chain(optionally unsaturated and substituted), an alkyl(ene)phenyl or either of these in which H is partially or totally substituted by F; a poly(dimethylsiloxane) chain (x is the number of Si atoms); x = number of C atoms in the chain; 7 - 22; y = number of ethylene oxide motifs; 0 - 8 (preferably less than or equal to 6) for the first formula; 2 - 8(preferably less than or equal to 6) for the second formula ; 0 - 4. A = COO^- , OSO_3^- or OSO_2^- ; B = OSO_3^- or OSO_2^- ; C = a cationic ion of an alkali, alkaline earth, Fe, Cu, Mn or Zn, or ammonium to impart electrical neutrality; y = number of CH_2 motifs ; x = 4 - 15 ; y, z = number of ethylene oxide motifs ; z = 1 - 4 ; Independent claims are also included for: (1) preparation of the emulsion; (2) the surface coating material; (3) the coating.

Données extraites de la base de données esp@cenet - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 794 468

(21) N° d'enregistrement national : **99 06983**

(51) Int Cl⁷ : C 08 L 95/00, E 01 C 7/24

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 01.06.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.12.00 Bulletin 00/49.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : *CECA SA Société anonyme* — FR.

(72) Inventeur(s) : *BARRETO GILLES et BOQUET DOMI-
NIQUE.*

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : *ATOFINA.*

(54) **EMULSIONS BITUMINEUSES, LEUR UTILISATION POUR LA REALISATION DE MATERIAUX ET DE TAPIS
ROUTIERS.**

(57) La présente invention concerne des émulsions bitumi-
neuses utilisables pour la réalisation de matériaux routiers
(enrobés coulés à froid, enrobés ouverts, semi-denses,
denses, enrobés stockables à froid, grave-émulsions, en-
duits superficiels et couches d'accrochage) de manipulation
aisée qui sont obtenus par enrobage ou mise en contact à
froid desdites émulsions bitumeuses et de granulats.

Les émulsions selon l'invention contiennent au moins un
tensioactif non-ionique polyoxyéthylé de formule R_x
 $[O(C_2H_4)]_y OH$ ou $R_xCO [O(C_2H_4)]_y OH$.

Après application de ces matériaux routiers sur le sol ou
sur la chaussée à rénover (et après leur éventuel compac-
tage), on obtient des tapis routiers de bonne qualité.

FR 2 794 468 - A1



EMULSIONS BITUMINEUSES, LEUR UTILISATION POUR LA REALISATION DE MATERIAUX ET DE TAPIS ROUTIERS

La présente invention concerne la fabrication d'émulsions bitumineuses ainsi que de tapis routiers obtenus à température ambiante (i-e en général entre
5 0 °C et +40 °C) à partir de granulats et de ces émulsions.

Les émulsions bitumineuses comprennent dans la plupart des cas un liant bitumineux, un tensioactif cationique -on parle alors d'émulsions cationiques-, ou un tensioactif anionique, -on parle alors d'émulsions anioniques- et de l'eau. Les émulsions cationiques sont particulièrement prisées, à la fois pour la rapidité de leur
10 rupture sur les granulats et pour les qualités d'adhésivité qui sont généralement obtenues entre les granulats et l'émulsion rompue conférant aux tapis routiers qui viennent juste d'être réalisés, de bonnes propriétés mécaniques. En sus des composants énoncés plus haut, les émulsions cationiques sont souvent acidifiées par ajout d'acide au sein de la phase aqueuse servant à la fabrication de l'émulsion
15 et les émulsions anioniques sont généralement fabriquées en milieu alcalin.

Les matériaux bitumineux obtenus par enrobage ou mise en contact de granulats à l'aide d'émulsions bitumineuses sont connus de longue date. La profession distingue en particulier les enrobés à froid coulés, ouverts, semi-denses, denses, stockables, les grave-émulsions, les enduits superficiels et les couches
20 d'accrochage.

Pour la réalisation de tapis routiers, un 1^{er} type de matériaux bitumineux est constitué par les enrobés coulés à froid ; dans ce cas, le problème de la mise en place est résolu dans la plupart des cas si l'on suit les règles de l'art, puisque l'enrobé est mis en place sous forme de "soupe" quelques secondes après avoir été
25 fabriqué. On retrouve par contre l'étape nécessaire de montée en cohésion qui se fait généralement sans sollicitation extérieure, par évolution chimique et physique du système bien que dans certains cas un compactage soit effectué. Cette évolution fait intervenir la coalescence du bitume de l'émulsion et est accompagnée d'un départ spontané de la phase aqueuse. Si le premier phénomène est assez bien maîtrisé
30 par l'homme de l'art qui peut contrôler la formule de l'émulsion, la nature et la quantité d'additif de rupture, le contrôle du second phénomène n'a pas reçu de solution technique, ce qui peut parfois conduire à des cohésions insuffisantes au jeune âge.

Le 2nd type de matériaux bitumineux comprend les enrobés à froid ouverts,
35 semi-denses, denses, les enrobés à froid stockables ainsi que les grave-émulsions ; le choix optimisé de l'émulsion (nature et quantité de l'émulsifiant, concentration en bitume, pH) permet de résoudre dans la majorité des cas, partiellement ou totalement, les problèmes d'enrobage, de transport et de mise en place de l'enrobé

sous sa forme foisonnée. Cependant, une fois l'enrobé foisonné étalé sous forme de tapis, intervient l'étape de compactage dont le rôle est d'assurer la montée en cohésion, c'est-à-dire une bonne adhésivité entre bitume et granulat, afin de permettre au tapis de supporter le trafic, temporairement interrompu pendant la mise en place dans le cas de réfection ou de rénovation de chaussées. Cette cohésion est obtenue par le serrage du matériau, accompagné de l'expulsion de phase aqueuse et d'air. Les matériaux enrobés à froid présentent un fort pouvoir frottant, ce qui gêne le serrage : les compacités obtenues à froid sont très souvent inférieures aux compacités obtenues à partir des mêmes matériaux enrobés à chaud avec le même liant. Or il est bien connu de l'homme de l'art que la valeur de la compacité et l'importance du départ d'eau au compactage permettent de juger de la cohésion du matériau serré à froid. Ainsi, on constate qu'actuellement le succès dans la réalisation de chaussées soumises à des trafics intenses (T1 ou plus) ne dépend pas que de la technique mais aussi des conditions météorologiques le jour du chantier et même le jour suivant. Un soleil franc, une température élevée ou un vent suffisant contribuent au séchage du tapis et à sa montée en cohésion.

Dans tous ces cas d'application d'enrobés à froid considérés ici (stockables, ouverts, semi-denses, denses, coulés et graves-émulsions), (ré)ouvrir rapidement à la circulation pose d'autant plus de problèmes que le trafic est intense. Dans le cas d'une ouverture précoce, le film d'eau présent généralement entre les plus gros granulats et la couche de liant empêche la réalisation d'un contact adhésif liant/granulat. Un départ de granulats se produit, ce qui fragilise le tapis vis-à-vis des agressions et dégrade simultanément sa qualité de surface. Seul le séchage par évaporation permet de faire disparaître ce film aqueux, une fois la (ré)ouverture au trafic effectuée. Il est donc avantageux de pouvoir faire partir le plus d'eau possible pendant la période de mise en place et d'améliorer l'efficacité du compactage du tapis.

Le 3^{ème} type de matériaux bitumineux considéré ici comprend les enduits superficiels, obtenus par application successive de couche(s) d'émulsion bitumineuse et de couche(s) de granulats qui s'interpénètrent lors du compactage par enclassement des granulats au sein de l'émulsion en train de rompre. Pour éviter qu'une fois appliquée sur le sol, l'émulsion ne coule hors des limites de la chaussée que l'on est en train de réaliser, particulièrement dans les cas de chaussées en pente, il est nécessaire d'augmenter sa viscosité, par exemple en augmentant la quantité de bitume qu'elle contient au-delà de 65 % en volume ou bien en lui ajoutant un additif viscosifiant ; l'augmentation de concentration en liant bitumineux se fait en général au détriment de la finesse de l'émulsion, ce qui peut conduire à des problèmes de stabilité lors de son stockage. Même sans travailler à

des concentrations en liant bitumineux élevées, le fait de rechercher des réactivités fortes des émulsions pour enduit conduit à utiliser peu d'émulsifiant, entraînant ainsi des problèmes de stockage sur des durées importantes. Le 3^{ème} type de matériaux bitumineux comprend également les couches d'accrochage, obtenues par
5 pulvérisation d'une émulsion à rupture rapide souvent utilisée chaude sur un support. La rupture devant être rapide, la quantité d'émulsifiant utilisée est faible, ce qui peut là aussi, conduire à des problèmes de stabilité lors de stockages longs. Ces problèmes se trouvent exacerbés lorsque le bitume est difficile à émulsionner, cas que l'on rencontre pour les couches d'accrochage sans pouvoir adhésif en surface,
10 pour lesquelles l'émulsion d'accrochage contient un liant bitumineux de basse pénétrabilité.

En pratique il apparaît donc que le comportement des enrobés à froid de l'art antérieur est fortement influencé par la teneur en eau de l'émulsion bitumeuse et l'on constate que le domaine utile en teneur en eau est étroit et doit donc être
15 sévèrement contrôlé pour pouvoir obtenir des tapis routiers de qualité satisfaisante, ce qui oblige à contrôler très rigoureusement tout le processus de préparation de l'émulsion, puis de l'enrobé et enfin du tapis routier pour éviter toute dérive intempestive nuisible à la qualité du tapis routier final.

20 Exposé de l'invention

La présente invention propose des émulsions bitumineuses, des enrobés à froid et des graves-émulsions (du type 1 et 2) qui peuvent être utilisés pour la réalisation de tapis routiers présentant un départ d'eau amélioré de manière spontanée pour le 1^{er} type lors de la mise en place et au compactage pour le 2nd
25 type, ainsi qu'une compacité améliorée par rapport aux tapis routiers de l'art antérieur, et ce, sans changer les conditions opératoires lors des étapes de fabrication des émulsions bitumineuses et des enrobés, de leur stockage et de leur transport éventuels, leur déchargement, leur mise en place et leur éventuel compactage. La présente invention propose aussi des émulsions pour enduits
30 superficiels et des enduits superficiels, des émulsions pour couches d'accrochage et des couches d'accrochage (de type 3), qui peuvent être utilisés pour la réalisation de tapis routiers. Ces émulsions présentent des capacités au stockage améliorées et peuvent présenter des viscosités augmentées sans utiliser de viscosifiants de l'art antérieur et sans augmentation de la concentration en bitume. La présente invention
35 est particulièrement intéressante, notamment dans le cas de rénovation de chaussées, dans la mesure où elle permet d'obtenir des tapis routiers qui peuvent être réouverts très rapidement au trafic routier sans qu'il soit nécessaire d'attendre plusieurs heures, voire plusieurs jours, l'évaporation de la phase aqueuse résiduaire

non évacuée lors de la rupture de l'émulsion. La stabilisation rapide des tapis routiers selon l'invention présente un intérêt économique évident.

Par rapport aux émulsions et aux enrobés de l'art antérieur dont le comportement et la qualité du tapis routier qui en est issu sont fortement influencés
 5 par la teneur en eau de l'émulsion bitumeuse, les émulsions et enrobés selon l'invention permettent d'obtenir des tapis routiers de bonne qualité et ce, tout en supportant des variations et dérives significativement importantes de la teneur en eau d'ajout. Cette marge de manœuvre facilite la manipulation des émulsions et enrobés de la présente invention depuis leur fabrication jusqu'à la réalisation du
 10 tapis routier final et limite les conséquences néfastes dues à des conditions opératoires mal maîtrisées.

Les émulsions selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent, outre le ou les tensioactifs cationique(s) ou anionique(s) usuel(s), le liant bitumineux et l'eau, au moins un tensioactif non-ionique. Ces tensioactifs non-
 15 ioniques, utilisés seuls ou collectivement, peuvent être mélangés avec l'émulsifiant cationique ou anionique avant la fabrication de la phase émulsifiante ou dispersés, soit dans la phase émulsifiante telle que fabriquée selon l'art à l'aide d'émulsifiants cationiques ou anioniques avant la fabrication de l'émulsion, soit dans l'émulsion fabriquée selon l'art à l'aide d'émulsifiants cationiques ou anioniques, à n'importe
 20 quel moment entre la fin de l'émulsification et l'utilisation de l'émulsion. Il est possible d'additiver l'eau servant à humidifier les granulats. Dans ce cas, pour faciliter la dispersion on pourra se mettre en milieu acide en présence d'un émulsifiant cationique ou en milieu basique en présence d'un émulsifiant anionique. Il est également possible d'incorporer une partie du tensioactif non-ionique dans
 25 l'émulsion et le reste dans l'eau d'ajout servant à humidifier les granulats.

Les tensioactifs ou émulsifiants non-ioniques mis en œuvre dans les émulsions cationiques et anioniques selon l'invention peuvent être notamment choisis parmi les émulsifiants non-ioniques polyoxyéthylés, seuls ou en mélange, de formules chimiques brutes :

30 $R_x[O(C_2H_4)]_y OH$ ou $R_xCO[O(C_2H_4)]_y OH$
 où R_x représente soit une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou non, substituée ou non, soit un alkyl(ène)phényle, x représentant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée ou de l'alkyl(ène)phényle,
 35 y représente le nombre de motifs oxyde d'éthylène,
 avec $5 \leq x \leq 22$, $2 \leq y \leq 8$ et de préférence $y \leq 6$.

Les tensioactifs non-ioniques préférés par la demanderesse sont choisis
 parmi les alkyl(ène) éther polyoxyéthylés pour lesquels $6 \leq x \leq 22$, $2 \leq y \leq 6$

les alkyl(ène) ester polyoxyéthylés pour lesquels $5 \leq x \leq 21$, $2 \leq y \leq 6$
les alkyl(ène)phénol polyoxyéthylés pour lesquels $6 \leq x \leq 22$, $2 \leq y \leq 6$

seuls ou en mélange.

- La concentration en tensioactif(s) non-ionique(s) des émulsions selon
- 5 l'invention ne sera en général pas inférieure à 0,2 kg par tonne d'émulsion. Elle ne sera pas en général supérieure à 8 kg par tonne d'émulsion. L'importance de l'additivation en tensioactif(s) non ionique(s) est jugée par rapport à la concentration en émulsifiant cationique ou anionique. La concentration en tensioactif(s) non-ionique(s) utilisée dépend donc du type de matériau bitumineux que l'on veut
- 10 fabriquer. Généralement, cette concentration ne dépassera pas la concentration en émulsifiant cationique ou anionique de l'émulsion.

- Parmi les tensioactifs cationiques utilisables pour la fabrication des émulsions cationiques et des matériaux bitumineux envisagés selon l'invention, on
- 15 peut citer les tensioactifs cationiques usuels et notamment :

- * les alkyl(ène) polyamines, et plus particulièrement les suif (poly)propylène polyamines comme la suif propylène diamine (définition EINECS : amines, N-suif alkyltriméthylènedi-, RN = 61791-55-7) représentée industriellement par le Dinoram® S de CECA S.A., la suif dipropylène triamine (amines, N-suif
- 20 alkylidipropylènetri-, RN = 61791-57-9), la suif tripropylène tétramine (amines, N-suif alkyltripropylènetétra-, RN = 68911-79-5) cette dernière étant industriellement bien représentée par le Polyram®S de CECA S.A,

- * les alky(ène)polyamines oxyalkylées et plus particulièrement la suif dipropylène triamine oxypropylée (amines, N-suif propanol-2 [[(amino-3
- 25 propyl)amino]-3 propyl]imino]-1,1'bis, RN = 97592-79-5) cette dernière étant industriellement bien représentée par le Polyram®SL de CECA S.A,

- * les sels d'ammonium quaternaire comme la suif propylène diamine quaternisée au chlorure de méthyle (composé de l'ion ammonium quaternaire, pentaméthylsuif alkyltriméthylènedi-, chlorure, RN = 68607-29-4) bien représentée
- 30 par exemple par le Stabiram®MS3 de CECA S.A,

- * les alkyl(ène)amidoamines et plus précisément les alkyl(ène)amidoamines de suif ou de taloil, leurs dérivés de cyclisation alkylimidazolines, ou leurs mélanges (produits de condensation d'acides gras en C₈-C₂₂ avec les polyalkylènes en C₂-C₃ polyamines et avec les éthanolamines, leurs mélanges et produits de cyclisation
- 35 des amides obtenus), bien représentés par l'émulsifiant L60 de CECA S.A.

On préfère le plus souvent ajouter aux phases aqueuses de tensioactif(s) cationique(s) une certaine quantité d'acide.

Les tensioactifs anioniques utilisables à la fabrication des émulsions anioniques et des matériaux bitumineux selon l'invention peuvent être choisis parmi les tensioactifs anioniques usuels et notamment les alkyl(ène)carboxylates, alkyl(ène)sulfates et alkyl(ène)sulfonates, les alkyl(ène)aryl(ène)carboxylates, 5 alkyl(ène)aryl(ène)sulfates et alkyl(ène)aryl(ène)sulfonates ainsi que les alkyl(ène)(aryl(ène))esterphosphoriques avec une chaîne alk(én)yle comprenant entre 8 et 22 atomes de carbone. On préfère le plus souvent ajouter aux phases aqueuses de tensioactif(s) anionique(s) une certaine quantité de base.

10 Les liants bitumineux mis en œuvre peuvent être choisis parmi les liants bitumineux usuellement mis en œuvre dans les émulsions bitumineuses pour matériaux de type 1, 2 et 3 ; leur pénétrabilité est en général comprise entre 20/30 et 500.

Les émulsions peuvent être préparées avec un ou plusieurs liants ; dans ce 15 dernier cas, soit les différents liants sont mélangés à chaud avant l'émulsification, soit on prépare 2 émulsions (ou plus) contenant chacune un liant que l'on mélangera ensuite pour donner une émulsion dite mixte qui sera mise en contact avec les granulats pour la réalisation de l'enrobé. Un exemple de préparation d'émulsion bitumeuse mixte est détaillé dans le brevet EP 589.740 B1 au nom de la 20 demanderesse dont le contenu est incorporé par référence ; ce brevet décrit des émulsions mixtes, l'une à base de liant bitumineux mou et l'autre à base de liant bitumineux dur pour améliorer la maniabilité de l'enrobé tout en conservant une bonne résistance mécanique du tapis routier final.

25 La présente invention a également pour objet des matériaux bitumineux du type 1 et 2 et des tapis routiers obtenus :

* soit à partir des émulsions bitumeuses selon l'invention telles que définies ci-dessus et de granulats humidifiés avec de l'eau d'ajout contenant éventuellement elle-même au moins un tensioactif non-ionique,

30 * soit à partir d'émulsions bitumeuses usuelles (i-e ne contenant aucun tensioactif non-ionique tel que défini plus haut) et de granulats humidifiés avec de l'eau d'ajout contenant au moins un tensioactif non-ionique.

Ces types d'enrobés à froid (1^{er} et 2^{ème} types), à savoir enrobés coulés, enrobés ouverts, semi-denses, denses, enrobés stockables et grave-émulsions, sont 35 obtenus par malaxage des granulats humidifiés avec l'eau d'ajout et de l'émulsion bitumeuse selon les techniques et au moyen d'appareillages connus. Ce que l'on vise à obtenir, dans ces cas, est une compacité améliorée et une quantité d'eau éliminée plus importante, une fois toutes les étapes précédant l'ouverture au trafic

réalisées. Selon l'invention, dans le cas des graves-émulsions, des enrobés stockables ou ouverts à froid, des enrobés semi-denses à froid et des enrobés denses à froid, le départ amélioré d'eau s'effectue lors du compactage. L'amélioration de la compacité est visible en fin de compactage. Selon l'invention, 5 dans le cas des enrobés coulés à froid, le départ d'eau amélioré s'effectue sans sollicitation extérieure, de manière spontanée. Dans ce dernier cas, il peut aussi y avoir amélioration de la compacité, bien qu'il n'y ait quasiment pas de sollicitation extérieure, par auto-compactage dû à l'effet de la gravité. Pour ces types de matériaux, les étapes d'enrobage, de rupture de l'émulsion, de transport éventuel, 10 de déchargement et de mise en place sont réalisées de la même façon et ne nécessitent donc pas de modification du matériel ou de modifications des réglages.

Les enduits superficiels à froid (type 3) sont préparés par mise en de couche(s) des granulats et de couche(s) d'émulsion bitumineuse à l'aide desquelles 15 on couvre successivement la surface destinée à recevoir le tapis routier selon les techniques et avec les appareils habituels ; le tapis routier est obtenu après la rupture de l'émulsion et le compactage. En cas de forte pente du support on exige des viscosités d'émulsion élevées. Les solutions actuellement utilisées consistent à augmenter la concentration en bitume au delà de 65% et/ou à additiver la phase 20 continue à l'aide de viscosifiants. Compte tenu aussi des fortes réactivités demandées à l'émulsion et donc des faibles quantités d'émulsifiant utilisées, se pose souvent le problème de la stabilité au stockage des émulsions pour enduits. Les problèmes rencontrés lors de la fabrication et l'utilisation des émulsions pour couches d'accrochage (type 3) sont identiques. Ils sont même accentués lorsqu'on 25 veut utiliser un liant présentant une pénétrabilité très faible car ce liant est plus difficile à émulsionner : c'est le cas des émulsions pour couches d'accrochage sans « tack ». Selon la présente invention, un ajout suffisant des tensioactifs non ioniques éthoxylés décrits ci-dessus à une formule utilisée par l'homme de l'art permet une augmentation de la viscosité sans modifier l'émulsification (s'il est ajouté 30 dans la phase émulsifiante) : la cinétique de rupture est peu modifiée. De plus à des quantités d'ajout de tensioactif non ionique encore plus importantes, on peut être amené à réviser à la hausse la quantité de tensioactif anionique ou cationique utilisé par l'homme de l'art de manière à conserver une cinétique de rupture constante. Dans ce cas l'émulsification et la stabilité au stockage sont fortement 35 améliorées et la viscosité augmentée. On a ainsi la possibilité, par ajout de tensioactifs non ioniques éthoxylés selon l'invention, d'obtenir la cinétique de rupture adaptée, une viscosité suffisamment forte pour éviter les problèmes de coulure ainsi qu'une stabilité au stockage améliorée.

EXEMPLES

Préparation de l'émulsion

Dans les exemples 1 à 4, on prépare des émulsions bitumineuses cationiques à partir d'un mélange de tensioactif cationique, d'acide, de liant bitumineux et d'eau auquel on ajoute le tensioactif non-ionique juste avant le début de la phase de malaxage avec les granulats pour préparer l'enrobé.

Dans les exemples 5, 7 et 8, on prépare une émulsion bitumineuse cationique à partir d'eau -à laquelle a été ajouté le tensioactif non-ionique- de tensioactif cationique, d'acide et de liant bitumineux.

Dans l'exemple 6, on prépare une émulsion bitumineuse cationique ne contenant aucun tensioactif non-ionique avec laquelle on prépare un enrobé selon l'invention par mélange avec des granulats humidifiés avec une eau d'ajout additivée en tensioactif non-ionique, tensioactif cationique et acide.

Préparation de l'enrobé

On place les granulats dans un malaxeur planétaire (SR Consulting, type SRC5A) où on les malaxe pendant 30 s. On verse ensuite l'eau d'ajout et effectue un nouveau malaxage pendant encore 30 s avant de rajouter l'émulsion. On poursuit le malaxage de tous les composants de l'enrobé pendant une minute puis on stocke l'enrobé ainsi obtenu pendant une heure dans une gamelle, avant de l'introduire dans le moule et de le compacter.

Préparation du tapis routier

Le compactage des enrobés est effectué à la Presse à Cisaillement Giratoire (modèle Invelop Oy ICT-100RB) : En sortie de malaxeur, l'enrobé est placé dans un moule PCG (moule cylindrique de 100 mm de diamètre et de hauteur de 25 cm) puis il subit une compression à 0,6 MPa, avec un angle de débattement de 1°, pendant N tours ou girations. Le nombre de tours effectués dépend du type d'application : 30 tours pour les enrobés ouverts à froid et 120 girations pour les enrobés denses à froid. En fin de compactage, l'éprouvette est à nouveau pesée, ce qui permet de calculer le pourcentage d'eau évacuée au cours du compactage. On calcule le taux de vide par la mesure de la hauteur du revêtement avant et après compactage.

Evaluation des performances

L'amélioration des performances des émulsions et des produits routiers selon la présente invention a été jugée par comparaison entre formules selon l'art antérieur (en l'absence de tensioactif non ionique) et formules selon l'invention (en présence de tensioactif non ionique). Pour que la comparaison soit valable, dans les essais qui suivent, le même émulsifiant cationique a été utilisé dans les deux formules. Par contre dans certains cas la concentration en tensioactif cationique n'est pas la même pour les deux formules, de manière à conserver des cinétiques de

rupture voisines et donc de maintenir constants les réglages utilisés sur le terrain. On entend par cinétiques de rupture voisines des cinétiques telles que les ruptures d'émulsion jugées visuellement se font sur des durées ne différant pas de plus de 25%. Il est en effet possible qu'en présence de tensioactif non ionique, à concentration constante en tensioactif cationique, la cinétique de rupture soit modifiée, ce qui obligerait donc à modifier les réglages utilisés sur le terrain.

Exemple 1 (enrobé ouvert à froid)

On prépare un enrobé ouvert à froid selon le mode opératoire décrit ci-dessus. Les granulats utilisés sont une Cornéenne commercialisée sous la dénomination "Les Vallons" dont la distribution granulométrique est la suivante :

0/2 mm	44 %
2/4 mm	12 %
6/10 mm	44 %

La teneur en filler (particules de granulats passant au travers d'un tamis de 80 µm) est de l'ordre de 8 % en poids.

La teneur en eau d'ajout dans l'enrobé est de 4 g pour 100 g de granulats.

L'émulsion bitumineuse contient :

* 61 % en volume d'un bitume de pénétrabilité 70 commercialisé par la société Elf,

* 6 kg de tensioactif cationique (Polyram® SL commercialisé par la société CECA que l'on a acidifié à l'acide chlorhydrique de telle manière que le pH du savon soit de 2), pour 1.000 kg d'eau + bitume,

* 1,3 kg de tensioactif non-ionique (alcool à chaîne grasse de 18 atomes de carbone (chaîne oléique) éthoxylé avec 4,5 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool en moyenne) vendu par la demanderesse sous la dénomination commerciale Rofanol® pour 1.000 kg d'eau d'ajout + bitume + tensioactif cationique + acide.

Dans les mêmes conditions opératoires et à titre de comparaison, on prépare un enrobé à froid à l'aide de granulats, d'eau d'ajout et d'une émulsion bitumineuse qui se différencie de l'émulsion bitumineuse précédemment décrite en ce qu'elle ne contient aucun tensio-actif non-ionique.

3 essais de compactage sont effectués avec chaque enrobé à froid selon le mode opératoire détaillé plus haut. Pour chaque essai, on détermine la porosité et le départ d'eau à l'issue du compactage après 30 girations et on calcule la moyenne sur ces 3 essais. Les résultats sont réunis dans le tableau 1.

Tableau 1

type d'enrobé	N° essai	Porosité (%)	eau partie (%)
Enrobé ouvert sans tensio-actif non-ionique	1 - 1	17,3	15
	1 - 2	17,7	17
	1 - 3	17,4	18,4
	Moyenne	17,5	16,8
Enrobé ouvert Selon l'invention	1 - 4	16,7	25,4
	1 - 5	16,3	23,7
	1 - 6	16,5	23,3
	Moyenne	16,5	24,1

On constate que la présence de tensioactif non-ionique augmente la
5 compacité finale ainsi que le départ d'eau de l'enrobé.

On peut également signaler qu'en moyenne, l'apparition de l'eau se fait plus
tôt pour l'enrobé contenant le tensioactif non-ionique mais que la cinétique de
rupture des 2 émulsions sont voisines

10 Exemple 2 (enrobé ouvert à froid)

On prépare un enrobé ouvert à froid selon le mode opératoire décrit ci-
dessus. Les granulats et le tensioactif cationique utilisés sont identiques à ceux de
l'exemple 1 ; les teneurs en granulats, eau d'ajout, bitume et tensioactif cationique
mis en œuvre sont identiques à celle de l'enrobé de l'exemple 1. Par contre, le
15 tensioactif non-ionique utilisé est un acide sur chaîne grasse à 18 atomes de
carbone (chaîne oléique) éthoxylé avec 6 modes d'oxyde d'éthylène par mole
d'acide en moyenne ; il est ajouté dans l'émulsion déjà fabriquée à raison de 1,6 kg
pour 1.000 kg d'eau + bitume + tensioactif cationique + acide.

Dans les mêmes conditions opératoires et à titre de comparaison, on
20 prépare un enrobé à froid à partir d'une émulsion bitumineuse qui se différencie de
l'émulsion bitumineuse précédemment décrite en ce qu'elle ne contient pas de
tensio-actif non-ionique.

3 essais de compactage sont effectués avec chaque enrobé à froid selon le
mode opératoire détaillé plus haut. Pour chaque essai, on détermine la porosité et le
25 départ d'eau à l'issue du compactage après 30 girations et on calcule la moyenne
sur ces 3 essais. Les résultats sont réunis dans le tableau 2.

Tableau 2

Type d'enrobé	n° essai	porosité (%)	eau partie (%)
Enrobé ouvert Sans tensio-actif Non-ionique	2 - 1	16,55	18
	2 - 2	17,8	17
	2 - 3	18,6	16,3
	Moyenne	17,65	17,1
Enrobé ouvert selon L'invention	2 - 4	16,3	27,55
	2 - 5	17,1	19
	2 - 6	16,8	20
	moyenne	16,7	22,2

On constate que l'enrobé selon l'invention de l'exemple 2 conduit à des
5 départs de phase aqueuse et des compacités finales plus élevés que ceux de
l'enrobé sans tensio-actif non-ionique mais qui sont toutefois moins élevés que ceux
de l'enrobé selon l'invention décrit à l'exemple 1.

On signale que le départ d'eau est beaucoup plus rapide pour l'enrobé
contenant un tensioactif non-ionique que pour celui n'en contenant pas et que les
10 cinétiques de rupture des 2 émulsions sont voisines.

Exemple 3 (enrobé ouvert à froid)

On prépare un enrobé ouvert à froid selon le mode opératoire décrit ci-
dessus avec les mêmes granulats que ceux utilisés pour la préparation des enrobés
15 des exemples 1 et 2 et utilisés dans les mêmes proportions que dans les exemples
précédents ; la teneur en eau d'ajout de l'enrobé est identique à celles des enrobés
des exemples 1 et 2.

Selon la méthode décrite dans le brevet EP 589.740.B1, on prépare une
émulsion mixte dont la pénétrabilité résiduelle du liant est égale à 70 contenant
20 61 % en volume de bitumes et obtenue par mélange de 60 parties en poids d'une
1^{ère} émulsion contenant 61 % en volume d'un bitume de pénétrabilité 20/30 et de 40
parties en poids d'une 2^{nde} émulsion contenant 61 % en volume d'un bitume de
pénétrabilité 300/400, les 2 bitumes étant commercialisés par la société Elf, la 1^{ère} et
la 2^{nde} émulsions contenant chacune 6 kg de Polyram® SL (acidifié à l'acide
25 chlorhydrique de telle manière que le pH du savon soit de 2) pour 1.000 kg d'eau +
bitume.

Une fois l'émulsion mixte fabriquée à partir des 2 émulsions décrites ci-
dessus, on lui ajoute un tensioactif non-ionique qui est un alcool sur chaîne grasse

de 10 atomes de carbone, avec 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool vendu sous la dénomination commerciale Nacol® 4 OE à raison de 1,8 kg de tensioactif non-ionique pour 1.000 kg d'eau + bitume + tensioactif cationique + acide. Dans les conditions opératoires détaillées plus haut, on procède à la fabrication puis au compactage d'un enrobé à partir de cette émulsion mixte.

A titre comparatif et dans les mêmes conditions opératoires, on prépare et compacte un enrobé obtenu à partir d'une émulsion à laquelle n'a pas été ajouté de tensioactif non-ionique.

Les résultats de compactage sont présentés dans le tableau 3, la porosité et le départ d'eau étant calculés à l'issue du compactage après 30 girations.

Tableau 3

Type d'enrobé	n° essai	porosité (%)	eau partie (%)
Enrobé ouvert sans tensio-actif Non-ionique	3 - 1	17,7	15,2
	3 - 2	18,05	12,7
	3 - 3	18	14
	moyenne	17,9	14
Enrobé ouvert selon l'invention	3 - 4	17,1	18,3
	3 - 5	17,4	18,4
	3 - 6	17,2	17,7
	moyenne	17,2	18,1

L'élimination de phase aqueuse et la compacité sont améliorées en présence du tensioactif non-ionique ; on signale que le départ d'eau se produit en moyenne après 4 girations, alors que pour l'enrobé ne contenant pas de tensioactif non-ionique, il ne se produit en moyenne qu'après 26 girations et que les cinétiques de rupture des 2 émulsions sont voisines.

20

Exemple 4 (enrobé semi-dense à dense à froid)

Selon le mode opératoire détaillé à l'exemple 3, on prépare un enrobé semi-dense à dense à froid.

Les granulats utilisés, de nature granitique présentent la distribution granulométrique suivante :

0/2 mm 39 %
6/10 mm 61 %

et leur teneur en filler est de l'ordre de 7,5 %. La teneur en eau d'ajout est de 6 %.

On prépare une émulsion mixte dont la pénétrabilité résiduelle du liant est égale à 80 contenant 63 % en volume de bitumes et obtenue par mélange de 60 parties en poids d'une 1^{ère} émulsion contenant 63 % en volume d'un bitume de pénétrabilité 20/30 et de 40 parties en poids d'une 2^{nde} émulsion contenant 63 % en volume d'un bitume de pénétrabilité 500, les 2 bitumes étant commercialisés par la société Elf, la 1^{ère} et la 2^{nde} émulsions contenant chacune 6 kg de Polyram® SL (acidifié à l'acide chlorhydrique de telle manière que le pH du savon soit de 2) pour 1.000 kg + bitume.

On prépare et compacte, à titre comparatif un enrobé, à partir de cette émulsion mixte, des granulats et de l'eau d'ajout.

A partir de cette émulsion mixte, on prépare 2 émulsions mixtes par ajout

- pour la 1^{ère} du Nacol® 4 OE, à raison de 1,85 kg pour 1.000 kg d'eau + bitume + tensioactif cationique + acide (émulsion selon l'invention),
- pour la 2^{nde} du Nacol® 12 OE qui est un alcool sur chaîne grasse de 10 atomes de carbone, avec 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool à raison de 1,85 kg pour 1.000 kg d'eau + bitume + tensioactif cationique + acide.

Puis on prépare et compacte 2 enrobés à partir de chacune de ces 2 émulsions, des granulats et de l'eau d'ajout dans les proportions indiquées plus haut. Les résultats sont présentés dans le tableau 4. La porosité et le départ d'eau sont calculés à l'issue du compactage après 120 girations.

Tableau 4

type d'enrobé	n° essai	porosité (%)	eau partie (%)
enrobé semi-dense sans tensio-actif non-ionique	4 - 1	11,15	53,7
	4 - 2	10,7	54,6
	4 - 3	11,6	50,4
	moyenne	11,2	52,9
enrobé semi-dense selon l'invention avec NACOL 4 OE	4 - 4	9,8	62,5
	4 - 5	9,63	63,5
	4 - 6	10,4	61,75
	moyenne	9,9	62,6
enrobé semi-dense avec NACOL 12 OE	4 - 7	10,9	49,6
	4 - 8	11,4	53,1
	4 - 9	11,1	52,6
	moyenne	11,1	51,8

On constate que la compacité et le départ d'eau obtenus par compactage de l'enrobé selon l'invention préparé à partir de l'émulsion contenant le tensioactif non-ionique Nacol® 4 OE sont plus importants que ceux obtenus par compactage de l'enrobé préparé à partir de l'émulsion contenant le tensioactif non-ionique Nacol® 12 OE ou de l'enrobé préparé à partir de l'émulsion mixte ne contenant aucun tensioactif non-ionique .

En outre, on signale que la vitesse de rupture de l'émulsion contenant le Nacol® 12 OE est plus longue que celle de l'émulsion contenant le Nacol® 4 OE (dans les mêmes proportions) et que celle ne contenant aucun tensioactif non-ionique.

Lorsque l'on prépare et compacte un autre enrobé à partir d'une émulsion mixte contenant du Nacol® 12 OE qui se distingue de l'émulsion contenant du Nacol® 12 OE décrite ci-dessus en ce qu'elle contient 0,5 kg de Nacol® 12 OE pour 1.000 kg d'eau + bitume + tensioactif cationique + acide au lieu de 1,85 kg, on note que la rupture de cette émulsion est plus rapide que celle de l'émulsion contenant presque 3 fois plus de tensioactif non-ionique mais reste plus lente que la rupture de l'émulsion sans tensioactif non-ionique. De plus, si l'on prépare et compacte un enrobé à partir d'une émulsion mixte contenant 0,5 kg de Nacol® 12 OE pour 1.000 kg d'eau d'ajout + bitume + tensioactif cationique + acide, on constate que la compacité et le départ d'eau restent au niveau de la référence sans tensioactif non-ionique.

Exemple 5 (enrobé ouvert à froid)

Les granulats utilisés sont identiques à ceux de l'exemple 1.

Les teneurs en granulats et en eau d'ajout sont identiques à celles de l'exemple 1.

L'émulsion contient

- * 60 % en volume du bitume décrit à l'exemple 1,
- * 6 kg de Polyram® SL (acidifié à l'acide chlorhydrique de telle manière que le pH du savon soit de 2), pour 1.000 kg d'eau + bitume
- * 3 kg de Rofanol® pour 1.000 kg d'eau + bitume + tensioactif cationique + acide.

On prépare et compacte un enrobé selon l'invention à partir de l'émulsion, des granulats et de l'eau d'ajout décrits ci-dessus et à titre comparatif un enrobé à partir d'une émulsion sans tensioactif non-ionique.

Les résultats sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5

type d'enrobé	n° essai	porosité (%)	eau partie (%)
Enrobé ouvert sans tensio-actif Non-ionique	5 - 1	17,5	22,8
	5 - 2	16,9	23,2
	5 - 3	17,1	23
	Moyenne	17,2	23
Enrobé ouvert Selon l'invention	5 - 4	16	30,7
	5 - 5	15,8	30,9
	5 - 6	16,1	30,5
	Moyenne	16	30,7

On constate que la compacité et l'élimination de la phase aqueuse sont
5 améliorées pour l'enrobé selon l'invention compacté par rapport à l'enrobé compacté
ne contenant aucun tensioactif non-ionique.

Le départ du fluide se produit plus tôt pour l'enrobé compacté selon
l'invention que pour l'enrobé compacté ne contenant aucune tensioactif non-
ionique : en moyenne après 5 girations au lieu de 22 girations. Les cinétiques de
10 rupture des 2 émulsions sont voisines.

Exemple 6 (enrobé ouvert à froid)

On compare ici le compactage de l'enrobé préparé avec l'émulsion sans
tensioactif non-ionique de l'exemple 5 avec celui d'un enrobé préparé avec les
15 mêmes proportions d'une émulsion qui se distingue de celle sans tensioactif non-
ionique de l'exemple 5 en ce qu'elle contient 5 kg de Polyram® SL au lieu de 6 kg ,
des mêmes granulats et d'une eau d'ajout préalablement additivée avec, pour 100
parties en poids d'eau

de 0,37 partie en poids de Polyram® SL (tensioactif cationique),
20 de 0,37 partie en poids de Rofanol®,
et d'acide chlorhydrique en quantité telle que le pH de la solution aqueuse
d'ajout soit égal à 5.

Les résultats sont réunis dans le tableau 6.

Tableau 6

type d'enrobé	n° essai	porosité (%)	eau partie (%)
Enrobé sans tensioactif non-ionique	1	17	22
Enrobé selon l'invention	1	15,9	25,6

La porosité et le départ d'eau sont calculés à l'issue du compactage après 5 30 girations : on constate que le départ d'eau et la compacité de l'enrobé selon l'invention sont supérieurs à ceux de l'enrobé ne contenant aucun tensioactif non-ionique.

Le départ du fluide se produit plus tôt pour l'enrobé compacté selon l'invention que pour l'enrobé compacté sans tensioactif non-ionique : en moyenne 10 après 15 girations au lieu de 22 girations. Les cinétiques de rupture sont voisines.

Exemple 7 (enrobé coulé à froid)

Selon le mode opératoire décrit ci-dessus, on prépare un enrobé coulé à froid.

15 Les granulats utilisés sont des microdiorites dont la distribution granulométrique est la suivante :

0/2 mm	55 %
2/6 mm	45 %

qui entre dans un fuseau ISSA de type III et dont la teneur en filler est de 10 % en poids.

20 La teneur en eau d'ajout est de 10 g d'eau pour 100 g de granulats.

L'émulsion bitumeuse selon l'invention contient :

* 61 % de bitume Via Total de pénétrabilité 70/100,

25 * 10 kg de Polyram® S (acidifié à l'acide chlorhydrique de telle manière que le pH du savon soit de 2) pour 1.000 kg d'eau + bitume, mélangés à 2,5 kg de Rofanol® pour 1.000 kg d'eau + bitume + tensioactif cationique + acide.

A titre comparatif, on prépare une émulsion qui se distingue de la précédente en ce qu'elle ne contient aucun tensioactif non-ionique.

On mélange les granulats humidifiés avec l'eau d'ajout et l'une ou l'autre des émulsions ci-dessus à l'aide d'une spatule dans une gamelle jusqu'à la rupture.

30 On constate que la rupture est plus rapide pour l'enrobé préparé à partir de l'émulsion selon l'invention (1 min 40) que pour celui préparé à partir de l'émulsion selon l'art antérieur (2 min 10).

Dans une gamelle, on prépare 2 enrobés à partir des mêmes ingrédients mis en œuvre dans les mêmes proportions ; on stoppe le malaxage manuel juste avant

la rupture de l'émulsion et on incline la gamelle et mesure la durée au bout de laquelle la première goutte d'eau de rupture apparaît en aval de la masse d'enrobé.

Pour l'enrobé selon l'invention, la première goutte d'eau de rupture apparaît au bout de 2 min alors que pour l'enrobé selon l'art antérieur, celle-ci apparaît au

5 bout de 4 min.

Pour les 2 enrobés testés, les quantités d'eau de rupture sont comparables.

Exemple 8 (enduit superficiel)

On prépare une émulsion bitumineuse qui contient :

10 69 % en volume d'un bitume Elf de pénétrabilité 180/220 commercialisé par la société,

3 kg de tensioactif cationique vendu sous la dénomination commerciale Dinoram® S pour 1.000 kg d'eau + bitume. L'indice de rupture de cette émulsion est égal à 100 et sa viscosité égale à 6 °E, ce qui est considéré comme trop peu
15 visqueux dans le cas considéré. La différence D-S, égale à l'écart de concentration en eau de l'émulsion entre haut et bas du récipient de stockage, et qui représente la sensibilité au stockage selon le test ASTM D 244-89 vaut 4% d'eau à 7 jours.

A partir des mêmes ingrédients, on prépare une émulsion plus visqueuse contenant la même proportion de bitume mais contenant 4,5 kg de Dinoram® S et
20 2 kg de Rofanol® pour 1.000 kg d'eau + bitume + tensioactif cationique + acide. L'indice de rupture de cette émulsion est égal à 90 et sa viscosité égale à 12 °E et l'écart D-S vaut 1% d'eau à 7 jours.

REVENDECATIONS

1. Emulsion bitumineuse comprenant au moins un liant bitumeux, de l'eau, au moins un tensioactif cationique ou anionique, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un tensioactif non-ionique polyoxyéthylé de formule chimique brute :



où R_x représente soit une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou non, substituée ou non, soit un alkyl(ène)phényle, x représentant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée ou de l'alkyl(ène)phényle,

y représente le nombre de motifs oxyde d'éthylène,

avec $5 \leq x \leq 22$, $2 \leq y \leq 8$ et de préférence $y \leq 6$.

2. Emulsion bitumineuse selon la revendication 1 caractérisée en ce que sa concentration en tensioactif(s) non-ionique(s) est comprise 0,2 kg et 8 kg par tonne d'émulsion.

3. Emulsion bitumineuse cationique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un tensioactif cationique choisi parmi les alkyl(ène)polyamines, les alkyl(ène)polyamines oxyalkylées, les sels d'alkylammonium quaternaire, les alkyl(ène)amidoamines et leurs dérivés de cyclisation alkylimidazolines, avec une chaîne alk(én)yle comprenant entre 8 et 22 atomes de carbone, et en ce qu'elle contient de préférence au moins un acide.

4. Emulsion bitumineuse anionique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un tensioactif anionique choisi parmi les alkyl(ène)carboxylates, les alkyl(ène)sulfates, les alkyl(ène)sulfonates, les alkyl(ène)aryl(ène)carboxylates, les alkyl(ène)aryl(ène)sulfates et les alkyl(ène)aryl(ène)sulfonates ainsi que les alkyl(ène)(aryl(ène))esterphosphoriques avec une chaîne alk(én)yle comprenant entre 8 et 22 atomes de carbone et en ce qu'elle contient de préférence au moins une base.

5. Procédé de préparation d'une émulsion bitumineuse telle que définie dans les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ou les tensioactif(s) non-ionique(s) sont mélangés avec le(s) tensioactif(s) cationique(s) ou le(s) tensioactif(s) anionique(s) avant la fabrication de la phase émulsifiante ou dispersés, soit dans la phase émulsifiante avant la fabrication de l'émulsion, soit dans l'émulsion à n'importe quel moment entre la fin de l'émulsification et l'utilisation de l'émulsion.

6. Matériau obtenu par enrobage ou par mise en contact
a/ de granulats ou d'un support routier et d'une émulsion bitumineuse telle que définie dans l'une des revendications 1 à 5,
et/ou
5 b/ * de granulats mouillés avec de l'eau ou avec une solution aqueuse contenant au moins un tensioactif non-ionique polyoxyéthylé de formule chimique brute :
$$R_x[O(C_2H_4)]_y OH \text{ ou } R_xCO[O(C_2H_4)]_y OH$$

où R_x représente soit une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou
10 non, substituée ou non, soit un alkyl(ène)phényle, x représentant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée ou de l'alkyl(ène)phényle,
 y représente le nombre de motifs oxyde d'éthylène,
avec $5 \leq x \leq 22$, $2 \leq y \leq 8$ et de préférence $y \leq 6$, et de préférence contenant
15 également au moins un tensioactif cationique ou anionique.
et * d'une émulsion bitumineuse telle que définie dans l'une des revendications 1 à 5.
7. Matériau selon la revendication 6 de type enrobé coulé à froid et tapis routier obtenu.
- 20 8. Matériau selon la revendication 6 de type enrobé ouvert, enrobé semi-dense, enrobé dense, enrobé stockable et grave-émulsion.
9. Tapis routier obtenu par compactage d'un matériau selon la revendication 7 ou 8.
- 25 10. Matériau selon la revendication 6 de type enduit superficiel et tapis routier obtenus par application successive de couche(s) d'émulsion bitumineuse et de couche(s) de granulats sur un support routier.
11. Matériau selon la revendication 6 de type couche d'accrochage et couche d'accrochage obtenue par pulvérisation d'une émulsion bitumineuse sur un support routier.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2794468

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 576909
FR 9906983

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 3 859 227 A (DWYER DONALD J) 7 janvier 1975 (1975-01-07) * colonne 1, ligne 4 - colonne 2, ligne 18 * * colonne 3, alinéas 1-3 *	
A	GB 2 255 291 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 4 novembre 1992 (1992-11-04) * page 4, alinéa 2 - page 5, alinéa 2 *	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (int.CL.7)
		C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
15 février 2000		Leroy, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1003 (04.92) (P/CL.7)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.